

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-55033

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)3月29日

C 08 J 5/22

1 0 1

7446-4F

C 08 F 2/54

7167-4J

8/36

6746-4J

291/00

C 08 J 7/14

7446-4F

7/18

6686-4K

C 25 B 13/08

/(C 08 F 291/00

214:18)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 陽イオン交換膜の製造方法

⑦ 特 願 昭58-162512

⑧ 出 願 昭58(1983)9月6日

⑨ 発 明 者 富 家 和 男 東京都世田谷区北沢1-35-11

⑩ 発 明 者 原 田 博 之 横浜市戸塚区大山町28-16

⑪ 発 明 者 宮 地 洋 岡山市妹尾1120-45

⑫ 発 明 者 百 瀬 隆 岡山市当新田250-1 当新田マンション105号

⑬ 発 明 者 加 藤 寛 子 玉野市築港5-15-7

⑭ 出 願 人 クロリンエンジニアズ 東京都港区虎ノ門2丁目1番1号 商船三井ビル

株式会社

⑮ 代 理 人 弁理士 森 浩 之

明 細 書

1. 発明の名称

陽イオン交換膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) スルホン化 α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンをグラフト鎖として有する不活性重合体フィルムから成る陽イオン交換膜を製造するに際して、不活性重合体フィルムに電離性放射線を照射し、該照射フィルムを α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンまたはその溶液に浸漬または接触させてグラフト重合させ、ついで該グラフト重合膜をスルホン化することを特徴とする陽イオン交換膜の製造方法。

(2) 不活性重合体フィルムが、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリクロロトリフルオロエチレンフィルム、ポリビニリデンフルオライドフィルム、ポリビニルフルオライドフィルム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルム、

テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体フィルム、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルム、クロロトリフルオロエチレン-プロピレン共重合体フィルムから成る群から選ばれたフィルムである特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(3) 電離性放射線の照射線量が1~30 Mradである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項に記載の製造方法。

(4) グラフト重合温度が10~90℃である特許請求の範囲第(1)項から第(3)項のいずれかに記載の製造方法。

(5) グラフト重合時間が1~50時間である特許請求の範囲第(1)項から第(4)項のいずれかに記載の製造方法。

(6) α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンの溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、ベンゼンから成る群から

溶媒を使用する特許請求の範囲第(1)項から第(5)項のいずれかに記載の製造方法。

(7) α , β , β -トリフルオロステレンの溶媒を使用せずにグラフト重合させる特許請求の範囲第(1)項から第(5)項のいずれかに記載の方法。

(8) スルホン化剤がクロルスルホン酸である特許請求の範囲第(1)項から第(7)項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、食塩電解、水電解、燃料電池、亜鉛-ハロゲン型電池、レドックスフロー電池等における各種隔膜として使用可能で、スルホン化 α , β , β -トリフルオロステレンをグラフト鎖として有する不活性重合体フィルムから成る陽イオン交換膜の製造方法に関する。

スルホン化 α , β , β -トリフルオロステレン（以下、 α , β , β -トリフルオロステレンを「TFS」という）をグラフト鎖として有する不活性重合体フィルムから成る陽イオン交換膜は公知であり（特開昭51-89881号公報）、該陽イオン交

(3)

ることにより、効率よく上記陽イオン交換膜を製造しうることを見出したのである。

すなわち本発明は、スルホン化 α , β , β -トリフルオロステレンをグラフト鎖として有する不活性重合体フィルムから成る陽イオン交換膜を製造するに際して、不活性重合体フィルムに電離性放射線を照射し、該照射フィルムを α , β , β -トリフルオロステレンまたはその溶液に浸漬または接触させてグラフト重合させ、ついで該グラフト重合膜をスルホン化する陽イオン交換膜の製造方法である。

本発明に使用する不活性重合体フィルムは炭化水素ポリマー、含フッ素炭化水素ポリマー、パーフルオロ炭化水素ポリマー等のいずれから成るものでもよく、また、ホモポリマーでもコポリマーであってもよく、たとえば、ポリエチレン-ポリテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、ポリクロロトリフルオロエチレンフィルム、ポリビニリデンフルオリドフィルム、ポリビニルフルオリドフィルム、テトラフルオロエチレン-ヘキ

(5)

換膜は、食塩電解用、燃料電池用として使用されている。この陽イオン交換膜は、不活性重合体フィルムをTFSの不活性有機溶剤溶液に浸漬または接触させ、このフィルムを $^{\circ}\text{C}$.等で照射し、TFSをグラフト重合させた後、グラフトしたフィルムをスルホン化して製造されている。しかし、この方法では15%程度のグラフト率を有する陽イオン交換膜を製造するためには、照射を約240時間続けなければならない、生産性が低く経済性に劣るとともに、TFSにも放射線を照射するため、TFS自体の単独重合、グラフト率の低下、TFSの劣化等が生じるなど、種々の欠点が指摘されている。

本発明者らは、照射時間が短く、TFSの単独重合や劣化が生ずることのない経済的な上記陽イオン交換膜の製造方法を種々検討した結果、不活性重合体フィルムのみを電離性放射線で照射してラジカルを発生させ、ラジカルを発生させた該フィルムを、TFSまたはその溶液に浸漬または接触させてグラフト重合させ、次いでスルホン化す

(4)

サフルオロプロピレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体フィルム、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムから選ばれる。また、これらのフィルムは微細な孔を有するものであってもよい。

この不活性重合体フィルムに照射する放射線は、該フィルムにラジカルを発生させるものであればよく、各種の電離性放射線を使用することができる。照射する電離性放射線量は、不活性重合体フィルムの材質によっても異なるが1~30 Mradとするのがよい。照射量が1 Mrad以下であると、グラフト重合の進行が不十分であり、30 Mradを越えると膜機能が低下するので好ましくない。照射は、空气中、酸素雰囲気中、窒素雰囲気中のいずれでも行うことができる。照射したフィルム上に発生したラジカルは、不活性ガス雰囲気中、0℃で約2週間、10℃で約1週間、室温で2~3日の寿命を有し、放射線照射後、他の場所へ輸送し、

(6)

後述するグラフト重合を行ない、重合させるので好都合である。次に、照射したフィルムへのTF Sのグラフト重合を行う。クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、ベンゼン等の溶媒に溶解させたTF S、あるいは溶媒に溶解させていないTF Sに照射フィルムを浸漬させるか、TF Sを照射フィルムに塗布するなどして接触させ、反応温度を10～90℃、反応時間1～50時間で反応させる。この場合、他に触媒等を加える必要はなく、単にTF Sに浸漬するか接触させるのみで反応が進行し、10～50%のグラフト率でグラフト膜が製造される。

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{グラフト膜の重量} - \text{基材フィルムの重量}}{\text{基材フィルムの重量}} \times 100$$

次に、上記のように製造したグラフト膜の、スルホン化を行う。

スルホン化剤としては、クロルスルホン酸、フルオロスルホン酸、濃硫酸、無水硫酸等を使用す

ることができるが、濃硫酸はスルホン化率が低く、無水硫酸は取扱いが困難なため、クロルスルホン酸又はフルオロスルホン酸を使用することが好ましい。スルホン化剤と四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン等の混合溶液中にグラフト膜を浸漬し、40～150℃で10～100分間反応させ、次いでグラフト膜をIN-KOH水溶液中に入れて90℃で1～2時間処理し、スルホナート型を塩型とする。40～100%のスルホン化率を有し、膜抵抗が0.9～5Ω・cmのスルホン酸膜が得られる。

このようにして製造した本発明に係る陽イオン交換膜(サンプルとして不活性重合体フィルムがポリエチレン-ポリテトラフルオロエチレン共重合体フィルムを使用した)とパーフルオロカーボンスルホン酸型の陽イオン交換膜であるDu Pont社製のNafion(登録商標)120と物性比較を行った。その結果を表1に示す。

(7)

(8)

表 1

| 膜 | イオン ^(a) 交換容量 | 膜抵抗 ^(b) | 伸び率 ^(c) | 輸率 ^(c) |
|-----------|----------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 本発明膜 | 0.61 | 1.71 | 3.4～4.5 | 0.94 |
| Nafion120 | 0.83 | 1.48 | 4.0 | 0.93 |

(a) meq/g乾燥膜

(b) Ωm in 0.5NKCℓ

(c) 0.5N/1.0NKCℓ

表1から本発明に係る陽イオン交換膜のうち、不活性重合体フィルムが、含フッ素ポリマーから成る膜は、パーフルオロカーボンポリマーから成る膜であるDu Pont社製のNafion 120とほぼ同様の性能を示すことがわかる。

また、後述する実施例で説明する通り本発明に係る陽イオン交換膜は、水電解用、食塩電解用、芒硝電解用、燃料電池用、レドックスフロー電池用、アミノ酸ソーダ電解用、高温電気透析用、亜鉛-ハロゲン型電池用等各種の隔膜として使用することができる。

本発明は、不活性重合体フィルムに電離性放射線を照射して該フィルムにラジカルを発生させ、

その後、TF Sに浸漬または接触させてグラフト重合させ、ついで該グラフト重合膜をスルホン化するようにしてあり、TF Sに放射線が照射されないため、TF Sの重合や劣化が生ずることがなく、また放射線照射下で、不活性重合体フィルムにTF Sをグラフト重合させるのではないため、放射線照射時間が短くて済み、放射線の消費量が少なく、経済的かつ安全な方法である。

以下に本発明の実施例を記載するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

厚さ100μの低密度ポリエチレンフィルムに共振変圧器型電子線加速器を用いて、2MV、1mAの照射条件で窒素雰囲気下10Mrad照射した。ついでこの照射したポリエチレンフィルムを反応器に入れて10⁻²mmHg減圧下で脱気後、あらかじめ凍結脱気法により溶存酸素を除去したα、β、β-トリフルオロスチレンを反応器に注入して、照射したポリエチレンフィルムがα、β、β-トリフルオロスチレン中に浸漬した状態で、室温下、20

(9)

(10)

時間反応せしめた。反応後、容器からグラフトされたフィルムを取出し、*n*-ヘキサンで洗浄後、乾燥した。こうして得られたグラフト膜のグラフト率は23%であった。

このグラフト膜をクロルスルホン酸30部、四塩化炭素70部からなる溶液中に40℃で40分間浸漬処理し、スルホン化せしめた。反応後、容器からグラフト膜を取出し、四塩化炭素で洗浄して余剰のクロルスルホン酸を除いた。得られたスルホン化されたグラフト膜のスルホン化率は95%であった。

この膜を1N KOH 溶液中に90℃で2時間浸漬処理し、加水分解せしめた。このようにして得られたグラフト膜のイオン交換容量は1.5 meq/g-乾燥膜であった。

このグラフト膜を0.6N KCl 中20℃、1 KHzの交流で測定した電気抵抗は $1.4 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、0.5N KCl/1.0N KClで測定した輸率は0.90であった。また、グラフト膜をモール塩4 ppmを含む3% H_2O_2 水溶液に70℃で24時間浸漬処理したところ、

(11)

フルオロスチレン50部、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン50部)に注入して、照射したフィルムが、 α , β , β -トリフルオロスチレン中に浸漬した状態で50℃、20時間グラフト重合せしめた。反応後、容器からグラフトされたフィルムを取出し、*n*-ヘキサンで洗浄して、未反応単量体を抽出除去したのち乾燥した。こうして得られたグラフト膜のグラフト率は21%であった。

このグラフト膜をクロルスルホン酸30部、1,1,2-テトラクロロエタンからなる溶液中に135℃で40分間浸漬処理し、スルホン化せしめた。反応後、容器からグラフト膜を取出し、四塩化炭素で洗浄して余剰のクロルスルホン酸を除いた。こうして得たグラフト膜のスルホン化率は90%であった。

このグラフト膜を1N KOH 溶液中に90℃で2時間浸漬処理し、加水分解せしめた。このようにして得られたグラフト膜のイオン交換容量は1.0 meq/g-乾燥膜であった。

このグラフト膜を0.6N KCl 中20℃、1 KHzの

(13)

時間60-55033(4)

フィルムの重量減少率は15%であった。

実施例2

厚さ100 μ のポリビニリデンフルオライドフィルムを用いた以外は、実施例1と全く同じ方法でグラフト膜を得た。このときのグラフト率は20%、スルホン化率は60%であり、イオン交換容量は0.6 meq/g-乾燥膜であった。

このグラフト膜を0.6N KCl 中20℃、1 KHzの交流で測定した電気抵抗は $3.2 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、0.5N KCl/1.0N KClで測定した輸率は0.93であった。またグラフト膜をモール塩4 ppmを含む3% H_2O_2 水溶液に70℃で24時間浸漬処理したところ、グラフト膜の重量減少率は10%であった。

実施例3

厚さ100 μ のテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムに実施例1と同じ方法で10 Mrad 照射した。ついでこの照射したフィルムを反応器に入れて 10^{-3} mm Hg 減圧下で脱気し、あらかじめ凍結脱気法により溶存酸素を除去した α , β , β -トリフルオロスチレン溶液(α , β , β -トリ

(12)

交流で測定した電気抵抗は $2.1 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、0.5N KCl/1.0N KClで測定した輸率は0.92であった。また、このフィルムをモール塩4 ppmを含む3% H_2O_2 水溶液に70℃で24時間浸漬処理したところ、フィルムの重量減少率は3%であった。

実施例4

厚さ100 μ のテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムに実施例3と全く同じ方法でグラフト重合及びスルホン化を行いグラフト膜を得た。このときのグラフト率は16%、スルホン化率は80%であり、0.7 meq/g-乾燥膜であった。

このグラフト膜を0.6N KCl 中20℃、1 KHzの交流で測定した電気抵抗は $3.5 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、0.5N KCl/1.0N KClで測定した輸率は0.93であった。またこのグラフト膜をモール塩4 ppmを含む3% H_2O_2 水溶液に70℃で24時間浸漬処理したところ、グラフト膜の重量減少率は3%であった。

実施例5

厚さ100 μ のポリテトラフルオロエチレンフイ

(14)

ルムに実施例3と全く同じ方法でグラフト重合及びスルホン化を行いグラフト膜を得た。このときのグラフト率は18%、スルホン化率は60%であり、イオン交換容量は0.6 meq/g、乾燥膜であった。

このグラフト膜を0.6 N KCl 中 20℃、1 KHz の交流で測定した電気抵抗は $4.0 \Omega \text{ cm}^2$ であり、0.5 N KCl / 1.0 N KCl で測定した輸率は0.93であった。またこのグラフト膜をモル塩4 ppmを含む3% H_2O_2 水溶液に70℃で24時間浸漬処理したところ、グラフト膜の重量減少率は1%以下であった。

実施例6

実施例4の方法に従って合成されたグラフト膜の両面にルテニウム黒と黒鉛粉末を重量比で1対1で混合し、この混合粉末をポリテトラフルオロエチレンを結合材として、350℃、126 Kg/cm²、30分間圧着した。次に、別に黒鉛とポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンを重量比8対2で混合し、この混合物を350℃、130 Kg/cm²、30分間ホットプレスして100 μ の厚さを有する多孔

(15)

れ供給して電流密度20 A/dm²で電解したところ、中央区分室から4% H_2SO_4 溶液、陰極室から15% NaOH を、電流効率70%、セル電圧4.2 Vで取得した。

代理人 弁理士 森 浩 之

性膜とした。この多孔性膜を、触媒層を有するグラフト膜の片面に350℃、130 Kg/cm²で30分間加熱保持して付着させ、この多孔性膜面を酸炭極側とする燃料電池とした。

実施例7

実施例4の方法に従って合成されたグラフト膜を用いて有効通電面積1 dm²の電解槽によって飽和食塩水を電気分解した。陽極にはチタンメッシュに TiO_2 、 RuO_2 をコーティングしたものを用い、陰極にはステンレス製のメッシュを用いた。陽極室に飽和食塩水を供給し電流密度30 A/dm²で電解したところ、電流効率92%、セル電圧は3.3 Vで30% NaOH を取得した。

実施例8

実施例4の方法に従って合成されたグラフト膜2枚によって陽極室、中央区分室、陰極室に区画した三室電解槽とし、陽極にチタンメッシュに TiO_2 、 RuO_2 をコーティングしたものを、陰極にはNiメッシュを用い、陽極室に10% H_2SO_4 、中央区分室に15% Na_2SO_4 、陰極室に10% NaOH をそれ

(16)

(17)

THE UNITED STATES OF AMERICA
DEPARTMENT OF COMMERCE
BUREAU OF PATENT AND TRADEMARKS

OFFICE OF THE COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS
WASHINGTON, D. C. 20530

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1. The present invention relates to a method of determining the relative amounts of the components of a mixture. The method involves the use of a gas chromatograph and a mass spectrometer. The gas chromatograph separates the components of the mixture into individual peaks. The mass spectrometer then measures the mass-to-charge ratio of the ions produced from each peak. The relative areas under the peaks are then compared to the relative masses of the ions to determine the relative amounts of the components in the mixture.

2. The method of the present invention is particularly useful for the analysis of complex mixtures, such as those found in environmental samples or in biological systems. The method is also useful for the analysis of mixtures of known components, such as those found in pharmaceuticals or in industrial processes.

3. The method of the present invention is based on the principle that the area under a peak in a gas chromatogram is proportional to the amount of the component that produced the peak. The mass spectrometer then provides a means for identifying the component that produced the peak by measuring the mass-to-charge ratio of the ions produced from the peak.

4. The method of the present invention is a simple and straightforward procedure that can be performed by a person with a basic knowledge of gas chromatography and mass spectrometry. The method is also a highly accurate and reliable method for determining the relative amounts of the components of a mixture.

5. The method of the present invention is a novel and useful method for determining the relative amounts of the components of a mixture. The method is particularly useful for the analysis of complex mixtures, such as those found in environmental samples or in biological systems. The method is also useful for the analysis of mixtures of known components, such as those found in pharmaceuticals or in industrial processes.

6. The method of the present invention is based on the principle that the area under a peak in a gas chromatogram is proportional to the amount of the component that produced the peak. The mass spectrometer then provides a means for identifying the component that produced the peak by measuring the mass-to-charge ratio of the ions produced from the peak.

7. The method of the present invention is a simple and straightforward procedure that can be performed by a person with a basic knowledge of gas chromatography and mass spectrometry. The method is also a highly accurate and reliable method for determining the relative amounts of the components of a mixture.

8. The method of the present invention is a novel and useful method for determining the relative amounts of the components of a mixture. The method is particularly useful for the analysis of complex mixtures, such as those found in environmental samples or in biological systems. The method is also useful for the analysis of mixtures of known components, such as those found in pharmaceuticals or in industrial processes.